

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.

geist abgespült, gab, versteht sich, eine Flüssigkeit, die nur Kali verrieth. Sowohl die Flüssigkeit als besonders die salzartige Masse verrieth Schwefelkalium, da sie bei Erwärmung bräunlich geworden war. Der Versuch wurde auch mit Natrium angestellt, und das Resultat war, wie leicht vorauszusehen, das nämliche. Ich habe denselben überdiess mit dem zu verschiedenen Zeiten dargestellten Destillat vom Goldmercaptid unternommen; und weil die kurze Einwirkung unter Gasentwicklung möglicherweise von einer dem Mercaptid anhängenden wässrigen oder weingeistigen Feuchtigkeit herrühren konnte, so habe ich dieses mit aller möglichen Sorgfalt in einer Retorte getrocknet ehe die Temperatur bis zum Zersetzungspunkte stieg; allein stets fand die kurze brausende Einwirkung auf das Kalium statt.

Jenes Destillat ist übrigens ölartig, etwa von dem specifischen Gewicht des Wassers (indem nämlich beim Zusammenschütteln mit Wasser oft Oeltropfen lange darin schweben bleiben). Es besitzt einen Geruch, welcher dem, den man beim Auswaschen eines mit blofs gereinigtem Mercaptan bereiteten Quecksilbermercaptids beobachtet, mehr zu gleichen scheint, als dem Geruch des Thialöls. Eine weingeistige Auflösung davon verhält sich unter allen Umständen indifferent gegen Probefarben; mit einer Auflösung von Bleizucker, Quecksilberchlorid oder Goldchlorid scheint es eine schwache Spur von Mercaptan zu verrathen, nicht von Schwefelwasserstoff.

Nach diesem Verhalten zusammengekommen ist es wahrscheinlich, dafs das Destillat mehre Stoffe enthält, erzeugt durch eine während der Erhitzung eingetretene Umlagerung der Elemente des Mercaptans; und darunter, wie es scheint, eine Spur von neugebildetem Mercaptan, so dafs es scheint, als könne das Mercaptan für sich in

höherer Temperatur nicht bestehen; doch davon mehr in der Folge. — Dafs das Destillat Stoffe von verschiedener Flüchtigkeit enthält, läfst sich schon daraus vermuthen, dafs es, wie es scheint, nicht ganz bei derselben Temperatur während der Zersetzung des Mercaptids übergeht. Ich habe von diesem Destillat noch keine hinreichende Menge zu einer näheren Untersuchung gehabt.

§. 21.

Der Umstand, dafs das auf angeführte Weise dargestellte Goldmercaptid nur 1 Grundtheil Mercaptum gegen 2 Grundtheile Gold enthält, wiewohl diese 2 Grundtheile Gold 6 Grundtheile Chlor abgegeben haben, und von letzteren (in Folge der Zusammensetzung des Mercaptans) nur 2 Grundtheile angewandt sind, um den einen Grundtheil Mercaptan auf das Gold überzuführen, liefs vermuthen, dafs bei Bildung jenes Mercaptids Mercaptum *frei gemacht werde*, gleich wie bei der Wirkung zwischen Chlorwasserstoffsäure und Braunstein Chlor frei wird, während Manganchlorid entsteht. Da nun das Kaliummercaptid wahrscheinlich eben so zusammengesetzt als das Quecksilbermercaptid ist, nämlich eine Verbindung von gleichen Grundtheilen Metall und Mercaptum, so hoffte ich bei einem Versuche damit näheren Aufschluß über diesen Punkt zu erhalten, denn das Kalium müßte hier das Chlor von weiterer Einwirkung auf das Mercaptum abhalten, indem auf 1 Grundtheil Goldmercaptid sich 3 Grundtheile Kaliumchlorid bilden, und folglich 2 Grundtheile Mercaptum frei werden müßten. Deshalb setzte ich eine Auflösung von Goldchlorid zu einer Auflösung von Kaliummercaptid, beide Auflösungen in einem Versuche mit Weingeist, in einem andern mit Wasser bereitet, und liefs sorgfältig nicht so viel Chlorid hinzukommen, dafs die Flüssigkeit nach gehöriger Vermischung aufhörte deutlich alkalisch zu wirken. In beiden Fällen erhielt ich (wie bei Anwendung von Mercaptan) einen, wenigstens an einzelnen Stellen in der Flüs-

sigkeit zuerst bräunlichgelben, aber bald darauf schneeweissen Niederschlag; und in der wässrigen Auflösung kam dabei ein neuer eigenthümlicher Geruch zum Vorschein, auch blieb die Flüssigkeit über dem Niederschlag lange milchig. Die weingeistige klare, von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit ward stark milchig bei Zusatz von Wasser, gab dabei ebenfalls nun ziemlich deutlich jenen Geruch, und beim Stehenlassen theilte sich die Flüssigkeit in eine obere, fast klare, und in eine untere dicke milchige Schicht, ungefähr wie wenn die Auflösung eines schweren ätherischen Oels in Weingeist, vermischt mit Wasser, hingestellt wird.

Diese Erscheinungen, und besonders der eigenthümliche Geruch (denn die Trübung der weingeistigen Flüssigkeit rührte wahrscheinlich *zum Theil* von etwas Goldmercaptid her, das nämlich auch in einer weingeistigen Auflösung von Kaliummercaptid auflöslich zu seyn scheint), scheinen also mit der gehegten Vermuthung übereinzustimmen. Ich arbeitete mit zu kleinen Quantitäten, als dafs ich hätte der Sache näher kommen können; und ich vermag im Ganzen noch nicht einen befriedigenden Aufschluß über das *Mercaptum im freien Zustand* zu geben.

Als ich eine sehr verdünnte weingeistige Lösung von reinem Mercaptan durch eine weingeistige Lösung von Goldchlorid vollständig fällte, so dafs gar die letztere in Ueberschufs war, darauf die abgegossene Flüssigkeit mit gelöschtem trocknen Kalk neutralisirte und nun die wieder abgegossene Flüssigkeit bis zu einem sehr kleinen Rückstand überdestillirte, erhielt ich von Anfang bis zu Ende ein Destillat, welches bei Zusetzung von Wasser, beim Verbrennen und bei mehreren Proben sich wie reiner Weingeist verhielt, und einen Rückstand, der nichts anderes als Chlorcalcium zu enthalten schien. Dieser Rückstand ward indess mit Wasser etwas fahl, und wiewohl die Flüssigkeit, als sie der Destillation ausge-

setzt wurde, so gut wie ohne Wirkung auf Lackmuspapier war, reagirte doch dieser Rückstand stark auf Säure; überdies roch er etwas nach dem sogenannten schweren Salzäther.

Diesem zufolge scheint also, bei Anwendung von weingeistigen Auflösungen, ein Theil des Chlors, der nicht zur Uebertragung des Mercaptums auf das Gold dient, sich auf den Alkohol zu werfen. Ich hoffe bei einer näheren Untersuchung über das Verhalten des Mercaptans zum Jod (§. 14) oder gar bloß über das Verhalten zwischen Mercaptan und einer wässrigen Auflösung von Goldchlorid unter passenden Verhältnissen, das Mercaptum im freien Zustand kennen zu lernen.

§. 22.

Zu etwas näherer Erläuterung des Verhaltens zwischen einer weingeistigen Lösung von Goldchlorid und Mercaptan will ich noch Folgendes anführen. Stracks nach dem Zugießen der Chloridlösung ist der Niederschlag bräunlich, und bei einem gewissen Verhältniß behält die Flüssigkeit eine Zeit lang eine gelbliche Farbe; allein nach tüchtigem Schütteln und bei Anwendung nicht zu starker Auflösungen verschwindet die Farbe ziemlich bald, so lange das Mercaptan im Ueberschuß zugegen ist. Das Gold wird, selbst aus ungewöhnlich verdünnten Auflösungen, so vollständig ausgefällt, daß Schwefelwasserstoff gar nichts und beim Abdampfen höchst unbedeutend anzeigt. Hat man den Niederschlag abgeschieden, welchen man erhielt, bis die Mercaptanlösung beinahe ausgefällt war, und fährt man nun mit dem Zusetzen von Chloridlösung fort bis die Flüssigkeit eine 6 bis 8 Stunden anhaltende schwach gelbliche Farbe annimmt, und selbst nachdem sie diese verloren, Gold durch Schwefelwasserstoffgas verräth, so hat man einen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit eine schwach grauliche Farbe besitzt, von einem weniger voluminösen, mehr pulvrigen Ansehen als der bisher erhaltene ist, und beim Trocknen, selbst nach

sorgfältigem Auswaschen mit Weingeist, eine grülich-graue Farbe annimmt. Setzt man darauf einen grossen Theil Wasser zu der abgegossenen sauren Flüssigkeit, so erhält man in bedeutender Menge einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, beim Trocknen an der Luft eine schwach gelbliche Farbe annimmt.

Dieser Stoff nimmt bei einer Wärme, weit unterhalb der, welche das reine Goldmercaptid verändert, eine bräunlichgelbe Farbe an. Selbst beim Kochen mit Wasser wird er gelblich und beim Kochen mit starker Kalilauge ziemlich bald schwarz. Bei gesteigerter Wärme, der trocknen Destillation unterworfen, geht er aus dem Bräunlichgelben in das Schwarzbraune über und giebt eine rothbraune Flüssigkeit, welche stark nach Chlorschwefel riecht, und auf Wasser ein Gel absetzt, welches Wasser stark sauer macht. Erst beim Glühen an freier Luft nimmt der Rückstand das Ansehen des Goldes an. — Eine weingeistige Kalilösung fällt auch aus jener Flüssigkeit einen Körper, der wenigstens eben so aussieht wie der mit Wasser erhaltene.

Eine Frage, welche ich bisher noch nicht zu beantworten vermochte, ist die: ob der chlorreiche Niederschlag blofs eine Verbindung sey von Goldmercaptid und Goldchlorid, oder von Gold und einem chlorhaltigen Stoffe, erzeugt durch Einwirkung des erwähnten Ueberschusses von Chlor auf einen Theil des Mercaptans. Dafs hier eine solche Verbindung entstehe, ist fast aus dem Auswaschen des Mercaptids zu vermuthen, indem dieses nämlich bedeutend länger fortgesetzt werden mufs, als zu erwarten wäre, wenn es blofs darauf ankäme anhängende Salzsäure fortzuschaffen; auch tritt demnächst die saure Reaction zuweilen bei Anwendung von warmen Weingeist wieder hervor, nachdem sie mit kaltem Weingeist schon aufgehört hat. Setzt man vom Anfange an fortwährend eine starke weingeistige Lösung von Goldchlorid zu einer Mer-

captanlösung, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag, und gießt man die Mercaptanlösung in kleinen Portionen zu der Chloridlösung, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher bald verschwindet, wenn man ihn in der Flüssigkeit umrührt.

Eine weingeistige Lösung von Kaliummercaptid zu einer weingeistigen Lösung von Goldchlorid gesetzt, giebt dieselbe Erscheinung. Bei Anwendung wässriger Auflösungen auf dieselbe Weise verhält sich die Sache eben so, nur scheidet sich dabei etwas einer braunschwarzen, klebrigen Masse auf der Oberfläche ab, und es scheint, als trete ein schwacher Geruch von Chlorschwefel auf.

§. 23.

Da das zuvor angeführte Verhalten befürchten liefs, daß das Goldmercaptid zu jeder Zeit während der Fällung leicht eine Spur von Chlor enthalten würde, und da die Kenntniß hievon natürlicherweise von Wichtigkeit für die Analyse war, so stellte ich hierüber Proben an mit dem zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Niederschlag, theils indem ich die Farbe der Flamme beobachtete, welche er beim Anzünden gab, theils indem ich das Product seiner trocknen Destillation untersuchte, und endlich (bei einem Paar Portionen, bei denen ich besonders Chlor befürchten konnte) indem ich das mit kohlensaurem Natron gemengte und mit einer Lage davon bedeckte Pulver glühte, die Masse auslaugte, die Flüssigkeit mit Salpetersäure sättigte und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischte. Nur bei dem gegen das Ende erhaltenen Niederschlag konnte ich, wenn das Auswaschen vollständig gewesen war, eine deutliche, aber doch sehr schwache Spur von Chlor bemerken. Sobald aber die abgegossene Flüssigkeit anfang durch Schwefelwasserstoff deutlich Gold zu verrathen, begann auch das Chlor in dem Niederschlag bedeutend zu werden. Bei dem Niederschlag, welcher nicht vollständig ausgewaschen worden war, habe ich mehre Male Chlor verspürt durch die starke Einmen-

gung von Grün in die Flamme, welche der Niederschlag beim Anzünden gab, ungeachtet derselbe besonders stark getrocknet worden war.

§. 24. — Platinmercaptid.

Bereitet mit einer weingeistigen, frisch gemachten Auflösung von Platinchlorid, die zu einer gleichfalls weingeistigen Mercaptanlösung vorsichtig bis zur vollständigen Ausfällung hinzugesetzt worden ist, erhält man es als einen hellgelben, schlammartigen Körper; nach dem Auswaschen mit Weingeist und nach dem Trocknen hat es dieselbe Farbe, und ist eine lockere, nicht wie das Goldmercaptid, harte Masse. Es erträgt eine ziemlich nahe bis zur Rothgluth gehende Temperatur, ehe es seine Farbe verändert, in Schwarz übergeht. Bei der trocknen Destillation giebt es dann eine Flüssigkeit, welche einen andern Geruch besitzt als das Destillat vom Goldmercaptid, auch dünnflüssiger und flüchtiger ist als dieses. Die schwärzliche Masse giebt bei etwas verstärkter Hitze eine deutliche Feuererscheinung, und sie behält nun eine schwarze Farbe bis sie weiter an freier Luft durchgeglüht wird. Sie giebt hiebei einen Geruch nach schwefeliger Säure, verliert bedeutend an Gewicht und hinterläßt endlich reines Platin. Hier bildet sich also zuerst Schwefelplatin. Es besteht aus gleichen Grundtheilen Platin und Mercaptum.

§. 25. — Kaliummercaptid.

Es bildet sich, wie schon im §. 4 erwähnt, wenn das Metall mit dem Mercaptan zusammenkommt; und wenn dieses rein ist, scheidet sich dabei nur Wasserstoffgas aus (§. 11). Man erhält in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Kalium in diesen Körper verwandelt. Es ist bei dessen Bereitung natürlich am besten, das Mercaptum in Ueberschuß anzuwenden, und nach vollendeter Einwirkung den Rest durch Erwärmung fortzutreiben.

So erhält man dies Mercaptid als eine farblose, körnige Masse, ohne sonderlichen Glanz. In diesem Zustand kann es in einem Glasrohr nicht unbedeutend über 100°

ohne Veränderung erhitzt werden. Es löst sich schnell und reichlich in Wasser, etwas weniger rasch und weniger reichlich in starkem Weingeist. Die Auflösungen reagiren lebhaft alkalisch selbst auf Kurkumäpapier ¹⁾. Eine mäßig starke weingeistige Lösung kann fast bis zum Kochen erhitzt werden, ohne aufzuhören, einen rein citrongelben Niederschlag mit Bleizucker zu geben. Die wässrige Auflösung erträgt zwar auch einigermaßen Erwärmung, ohne aufzuhören, mit salpetersaurem Bleioxyd den gelben Niederschlag zu geben; allein sie wird doch bald so weit verändert, daß sie Bleilösungen weiß fällt. Eine weingeistige Lösung, in einem Uhrglase an der Luft stehen gelassen, giebt einige kleine Krystalle; allein eine wässrige Auflösung von diesen fällt auch das Bleisalz weiß, und mit Quecksilberchlorid giebt es einen ziegelrothen Niederschlag. Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (die letztere selbst im verdünnten Zustand) wirken heftig und unter Aufbrausen auf das Mercaptid, und wenigstens die mit Chlorwasserstoff erhaltene Auflösung bleibt nach dem Erhitzen klar. Setzt man das trockne Kaliummercaptid in einem Glasrohr einer steigenden Hitze aus, so nimmt es, unter Schmelzen und Aufstossen von etwas Dampf, eine schwarze Farbe an, und nach dem Glühen giebt es mit Wasser eine Auflösung von Schwefelkalium, während eine kohlige Masse in großer Menge zurückbleibt.

§. 26.

Von anderen Mercaptiden habe ich bis jetzt nur wenige bereitet.

Das *Natriummercaptid* bildet sich unter denselben Umständen wie das Kaliummercaptid. Es hat dasselbe Aussehen, löst sich leicht in Wasser, wirkt lebhaft alkalisch und verhält sich im Uebrigen wie das Kaliummer-

1) Die alkalische Reaction ist hier sicher eben so wesentlich als bei den auflöslichen Sulfureten und beim Kaliumcyanid.

captid. Das Natrium wirkt nur wenig schwächer als das Kalium auf das Mercaptan.

Bleimercaptid: Der oft erwähnte gelbe Körper, welcher sich ausscheidet, wenn man eine weingeistige Auflösung von Bleizucker zu einer Lösung von Mercaptan setzt und in einem Ueberschuß des Fällmittels auflöst. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen entsteht es in geringer Menge mit einer fast weissen Farbe. Nur das, was man mit einer weingeistigen Auflösung erhält, ist eigentlich krystallinisch. Aber dieß ist stets weniger krystallinisch, wenn das Mercaptan rein ist, als wenn es eine gewisse Menge Thialäther enthält; so daß dieser also scheint auflösender auf dieß Mercaptid zu wirken, wie auf das Quecksilbermercaptid. Am deutlichsten erhält man es krystallisirt, wenn man bei der Anwendung eines thialätherhaltigen Mercaptans nur einen solchen Ueberschuß von Bleizucker hinzusetzt, daß die Wiederauflösung etwas vorgerückt ist, ohne vollständig zu seyn. Es stellt sich dann bald eine Ausscheidung in ziemlich großen, stark glänzenden, citrongelben Nadeln und Blättern ein. Allein auf Papier zerfallen diese Krystalle, wie das Quecksilbermercaptid, in kurzer Zeit zu einer verfilzten, seidenglänzenden Masse. Allein ob diese, so wie überhaupt das auf angeführte Weise erhaltene Bleimercaptid, frei sey von eingemengtem essigsaurem Bleioxyd, kann ich nicht entscheiden. — Von dem mit Kaliummercaptid bereiteten habe ich noch nicht eine hinreichende Menge gehabt, als daß ich hätte eine nähere Untersuchung damit anstellen können.

Das mit Mercaptan erhaltene schmilzt leicht beim Erhitzen und wird dabei schwarz. Kalilauge scheint nicht darauf zu wirken.

Salpetersaures Bleioxyd wird nicht von Mercaptanlösung gefällt.

Kohlensaures Bleioxyd bläht sich auf, aber langsa-

mer als reines Bleioxyd, sogar in blofs gereinigtem Mercaptan, zu einer gelben Masse, welche, selbst nach Auswaschung mit Weingeist, beim Erhitzen schwarz wird, und zuletzt zunderartig verglimmt.

Kupfermercaptid erhält man am besten, wenn man feingeriebenes schwarzes Kupferoxyd in einem verschlossenen Glase mit reinem Mercaptan stehen läßt. Im Laufe von etwa 24 Stunden ist Alles in eine aufgeschwollene schlammige, fast farblose Masse verwandelt. Im trocknen Zustand ist es auch weifs, blofs mit einer geringen Einmischung von Gelb. Es löst sich in geringer Menge in Weingeist. Es kann auch stark mit Kalilauge gekocht werden, ohne eine Veränderung zu zeigen. Mit mäfsig starker Chlorwasserstoffsäure giebt es eine farblose Lösung. Es erträgt ohne Zersetzung eine ziemlich starke Hitze. In der Lichtflamme verbrennt es mit blaugrüner Flamme. Man erhält es auch, wenn man ein Kupferoxydsalz zu einer wäsrigen Auflösung von Mercaptan oder Kaliummercaptid setzt; fügt man aber das Kupfersalz in Ueberschufs hinzu, so nimmt der Niederschlag eine gelbliche Farbe an. Eine weingeistige Mercaptanlösung giebt mit einer weingeistigen Lösung von essigsauerm Kupferoxyd einen gallertartigen weissen Niederschlag.

Silbermercaptid ist farblos. Es bildet sich sehr langsam, wenn man Mercaptan mit Chlorsilber stehen läßt, aber ein wenig schneller auf Zusatz von etwas Weingeist. Der schneeweisse Niederschlag, welchen eine wäsrige Mercaptanlösung mit salpetersauerm Silberoxyd giebt, ist wahrscheinlich stets mit Salpetersäure verunreinigt.

Eine weingeistige Mercaptanlösung giebt nichts mit weingeistigen Lösungen von Eisenchlorid, Chlorcalcium oder von essigsauerm Kalk; und ein nachheriger Zusatz von Wasser bewirkt auch keine Ausscheidung. Eine wäsrige Auflösung von Kaliummercaptid giebt einen reichlichen schneeweissen Niederschlag mit schwefelsauerm Zinkoxyd, aber das Zinksalz wird nicht von einer wäsrigen

Mercaptanlösung gefällt. Auf Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zu Kaliummercaptid erhält man zuerst eine röthliche Flüssigkeit und darauf einen blaugrünen Niederschlag. Bariumchlorid oder Calciumchlorid zu jener Mercaptidlösung hinzugesetzt, giebt zwar einen Niederschlag von etwas flockigem Aeusseren, allein die geringe Menge, in der er vorkommt, scheint anzudeuten, dafs er von fremdartigen Umständen herrührt, vielleicht von einer Einmischung von kohlensaurem Kali, welches möglicherweise sogar bei Einwirkung der Luft auf das aufgelöste Kaliummercaptid entsteht; und selbst nach Zusatz jener Chloride in grofser Menge giebt die Flüssigkeit reichlich den citrongelben Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd. Eine wäfsrige Mercaptanlösung giebt weder mit Bariumchlorid noch mit Calciumchlorid eine Trübung.

§. 27. — Analytische Untersuchungen.

Das Quecksilbermercaptid, welches ich hiezu angewandt habe, war stets bei etwa 100°, so lange bis es nichts mehr an Gewicht verlor, im schmelzenden Zustand erhalten worden; es gab dabei (wenn es mit reinem Mercaptan bereitet war) unzweifelhaft nichts anderes als *anhängendes Wasser* aus ¹⁾).

Die *Quecksilbermenge* bestimmte ich zuerst durch Ausscheidung. Zu dem Ende wurde das Mercaptid durch fortgesetzte Digestion mit Königswasser zerstört, und darauf die Auflösung so lange mit neuen Portionen Salzsäure behandelt, bis weder der Geruch noch darüber gehaltenes Indigopapier (Papier, gefärbt mit einer schwachen Indigauflösung) eine Spur von Chlor mehr verrieth, sie folglich keine unzersetzte Salpetersäure mehr enthielt; dann fällte ich mit einer Lösung von Zinnchlorür,

1) Höchstwahrscheinlich enthält das krystallisirte auch kein Wasser. Das zuvor zusammengeschmolzene ist selbst im feinerriebenen Zustand so wenig hygroskopisch, dafs das längere Zeit aufbewahrte Pulver beim Hinstellen in's Vacuum über Schwefelsäure gewöhnlich nur höchst unbedeutend verliert.

1,477 Grm. *Quecksilbermercaptid* gab bei diesem Versuch 0,903 Grm. Quecksilber. Diefs macht auf 100 Theile Quecksilbermercaptid: 61,13744 Th. Quecksilber.

Da aber dies Verfahren fast unvermeidlich einen Verlust mit sich führen mußte, so suchte ich die Menge des Quecksilbers außerdem synthetisch zu bestimmen.

0,409 Grm. wohl getrockneten Quecksilberoxyds wurden mit einem bedeutenden Ueberschuß reinen Mercaptans behandelt, und das gebildete Mercaptid darauf einer Wärme von 100° ausgesetzt, bis es aufhörte an Gewicht zu verlieren. Es wog nun 0,6075 Grm. Da nun 100 Theile rothen Quecksilberoxyds 92,678 Th. Quecksilber enthalten, folglich die angewandte Menge: 0,37905, so sind in 100 Th. Mercaptid enthalten: 62,395 Quecksilber.

Da die Zerstörung durch Königswasser, wie schon §. 16 angeführt wurde, sich hier nicht ohne Verlust von *Schwefel* ausführen läßt, so bestimmte ich die Menge desselben folgendermaßen: Zuerst verbrannte ich das Mercaptid, gemengt mit Kupferoxyd, dem zuvor geglühtes kohlen-saures Natron zugesetzt war, in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr, hinter einer Lage Kupferoxyd mit mehr kohlen-saurem Natron; darauf vermischte ich die herausgenommene Masse mit einem Gemenge von chlo-saurem Kali und kohlen-saurem Natron, glühte dieses Gemenge in einem Porcellantiegel, kochte die fein zerriebene Masse mehrmals mit einer hinreichenden Menge Wasser aus, übersättigte die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und nachdem ich inzwischen die geringe Masse, welche an den Seiten der Verbrennungsröhre sitzen geblieben, mit Königswasser ausgezogen hatte, fügte ich diese Flüssigkeit der andern hinzu, fällte sie mit Chlorbarium und bestimmte das Gewicht des nach der Verbrennung des Filters erhaltenen Sulfats.

Es könnte vortheilhafter scheinen, die vollständige Verbrennung des Schwefels oder Kupfersulfurets in demselben Rohre mittelst einer Hinterlage von chlo-saurem

Kali zu vollziehen; allein die Ausführung der Arbeit auf diese Weise hat mich bald gelehrt, daß sie keinen wahren Vortheil mit sich führt, denn eine solche Verbrennung erfordert (wenn man ganz sicher seyn will, daß kein Sulfuret zurückbleibt) vollkommen eben so viel Zeit als die Herausnahme der Masse u. s. w. nach der andern Weise. Eine unmittelbare Verbrennung im Tiegel veranlaßt hier, bei der Menge anderer Stoffe, welche bei Glühhitze schwefelhaltige Dämpfe geben, stets einen bedeutenden Verlust, weshalb auch ein Theil der vorgelegten Schicht in der Röhre wenigstens schwach rothglühend gemacht werden muß, bevor das Gemenge erhitzt wird. Daß ein neues Brennen und Auskochen mit kohlensaurem Natron dem Auflösen der Masse in Salpetersäure oder Königswasser, nach der Behandlung in der Röhre, bei weitem vorzuziehen sey, sieht man leicht; nur ist es rathsam, das Oxyd zu prüfen, wenn man die Ausziehung für vollendet glaubt, entweder durch Auflösung einer Portion in Königswasser und Zusetzung von Chlorbarium, oder durch abermaliges Brennen mit einer Portion chlorsauren Kali's und kohlensauren Natrons etc. ¹⁾).

Auf jene Weise erhielt ich aus 0,985 Grm. Quecksilbermercaptid 1,404 Grm. schwefelsauren Baryt, folglich aus 100 Th. Mercaptid: 19,666 Schwefel.

- 1) Um das Oxyd von jeder Spur von Schwefel zu befreien, handle ich es gerne zuvor durch Brennen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, und durch Auskochen. — Das kohlensaure Natron verschaffe ich mir am leichtesten vollkommen rein durch Auskochen des künstlichen Bicarbonats im zerriebenen Zustande auf einem Filter mit kleinen Portionen Wasser, bis die nach einiger Zeit abträufelnde Flüssigkeit, nicht einmal nach *langem Stehen*, nach Uebersättigung mit Salzsäure und Zusetzung von Chlorbarium, die geringste Spur von schwefelsauren Baryt verräth; darauf trockne ich die noch feuchte Masse zwischen Papier. Um ein zu starkes Aufbrausen beim Glühen mit dem Oxyd zu vermeiden, wende ich das Salz im zuvor geglühten Zustand an.

Die Verbrennung ¹⁾ zur Bestimmung des *Kohlenstoffs* und *Wasserstoffs* unternahm ich für jeden einzeln.

Bei der Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffs legte ich hinten eine Lage von Oxyd mit chlorsaurem Kali, um mit Hülfe dieses zuletzt die Kohlensäure aus der Röhre treiben zu können, ferner vorne eine etwa 6 Zoll lange Lage von bloßem Kupferoxyd, und davor wieder ein Gemenge von Kupferoxyd und braunem Bleioxyd, um desto sicherer die schweflige Säure zurückzuhalten. Bei der Verbrennung zur Bestimmung des Wasserstoffs wandte ich kein chlorsaures Kali an, und vor der vorderen Lage von Kupferoxyd und braunem Bleioxyd brachte ich, in einer kleinen Erweiterung der Röhre, einige zusammengerollte Zinnspäne an, um desto sicherer das Quecksilber zurückzuhalten. Die Vorderlage wurde warm hineingebracht, aber doch wurde das Ganze ausgetrocknet durch mehrmaliges Auspumpen und Einlassen von über Chlorcalcium getrockneter Luft, während die Röhre mit heißem Wasser umgeben war. Das Gewicht der Kohlensäure wurde aus dem Volume derselben berechnet und die Absorption derselben mit ätzendem Kali bewerkstelligt.

So erhielt ich von 0,806 Grm. Quecksilbermercaptid 0,429473 Grm. Kohlensäure, was für 100 Th. Mercaptid giebt: 14,733 Kohlenstoff.

Ferner bekam ich von 1,409 Grm. Mercaptid: 0,382 Grm. Wasserstoff, also von 100 Th. 3,008 Wasserstoff.

Nehmen wir nun das durch das *einfachste* Verfah-

1) Alle diese und die folgenden ähnlichen Verbrennungen unternahm ich mit der in meiner Abhandlung: *De chlordo platinae et alcohole vini etc.* (Ann. Bd. XXI S. 529) beschriebenen Lampe, mit der ich auch fernerhin sehr zufrieden gewesen bin, besonders nach einigen kleinen Abänderungen in der Gröfse und einigen bei dem Behälter, um die Erhitzung des Weingeistes während der Arbeit zu verhüten.

ren erhaltene Resultat für die Quecksilbermenge als das richtigere an, so haben wir für 100 Th. Quecksilbermercaptid:

Quecksilber	62,395
Schwefel	19,666
Kohlenstoff	14,733
Wasserstoff	3,008
Zusammen	<u>99,802</u>

woraus erhellt, dafs für einen Sauerstoffgehalt der Verbindung nichts übrig bleibt. Diefs findet selbst statt, wenn wir für die Quecksilbermenge die kleinere Zahl annehmen; und überdiefs stimmen hiemit alle Umstände zusammengenommen.

Dividirt man nun diese Zahlen durch die zugehörigen Atomenzahlen, und setzt zunächst die dabei erhaltene Anzahl Quecksilberatome zur Einheit, so erhält man:

$$\frac{62,395}{1265,822} : \frac{19,666}{201,165} : \frac{14,733}{76,437} : \frac{3,008}{6,2398},$$

also wie:

$$1 : 1,9833 : 3,9103 : 9,78,$$

welches Verhältnifs so nahe ist:

1	Grundtheil	Quecksilber
2	-	Schwefel
4	-	Kohlenstoff
10	-	Wasserstoff

dafs man wenigstens aus jenen Versuchen mit Sicherheit schliessen kann, diefs sey die Zusammensetzung des Quecksilbermercaptids.

Die Berechnung hienach giebt für 100 Th. Quecksilbermercaptid:

Quecksilber	62,163
Schwefel	19,758
Kohlenstoff	15,0148
Wasserstoff	3,0642
	<u>100,0000.</u>

Und wenn dieses richtig ist, haben wir für 1 Grundtheil Mercaptum:

2	Grundtheile	Schwefel	= 402,330
4	-	Kohlenstoff	= 305,748
10	-	Wasserstoff	= 62,398
Zusammen			= 770,476.

§. 28.

Um dieses noch näher zu prüfen, habe ich auch das *Goldmercaptid* analysirt. Ueber die Menge des Goldes habe ich mehr Versuche angestellt als vielleicht nöthig gewesen wäre. Die Veranlassung hiezu war besonders die, daß ich zum Theil dabei das unter verschiedenen Umständen erhaltene Mercaptid zu vergleichen suchte.

Da das Verfahren hiebei bloß darin bestand, daß ich das wohl getrocknete Mercaptid abwogte, es durch Erhitzung zerstörte (zuletzt bei vollem, eine Zeit lang fortgesetztem Glühen an freier Luft) und darauf wieder das Gold wogte, und zwar immer in demselben Gefäß, so gehörte es natürlicherweise zu jener Art von Bestimmungen, welche sich fast ganz mit der Genauigkeit der Wage ausführen lassen; und wiewohl die, welche ich dormalen im Gebrauch habe, gerade nicht zu den gegenwärtig ausgezeichnetsten gehört, so ist sie doch eine sehr gute.

	Grm. Goldmercaptid.	Grm. Gold.	In 100 Th. Goldmercapt. also
a)	0,110	gaben 0,084	76,363 Th. Gold
b)	1,242	0,948	76,3285 - -
c)	1,153	0,880	76,3260 - -
d)	0,414	0,316	76,3280 - -
e)	0,448	0,342	76,3392 - -

Die Probe *e* war mit reinem Mercaptan bereitet, die übrigen mit gereinigtem; und diese waren während der Fällung in mehren Abtheilungen gesammelt, alle aber während noch ein großer Ueberschuß von Mercaptan zugegen war.